

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231659

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 297/04

識別記号

M R E

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 297/04

技術表示箇所

M R E

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-333708

(22) 出願日 平成7年(1995)12月21日

(31) 優先権主張番号 9 4 3 0 9 7 3 7 . 8

(32) 優先日 1994年12月23日

(33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(71) 出願人 590002105

シエル・インターナショナル・リサーチ・
マートスハツベイ・ペー・ヴェー
オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エ
ル、カレル・ファン・ビューランドトラ
ー・30

(72) 発明者 カレル・ヘンドリック・レフエラール

オランダ国、1031・セー・エム・アムステ
ルダム、バドハイスウエヒ・3

(72) 発明者 イエローエン・ファン・ウエストレーネン

オランダ国、1031・セー・エム・アムステ
ルダム、バドハイスウエヒ・3

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 多腕非対称ラジアルブロックコポリマーを製造するためのプロセス

(57) 【要約】

【課題】 特定の多腕非対称ラジアルブロックコポリマーを製造するためのプロセスを提供する。

【解決手段】 6腕ラジアル非対称ブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、アニオン単官能性有機アルカリ金属開始剤を使用して、共役ジエンのモノマー及び／又はモノアルキル芳香族炭化水素を重合させて、第1のリビングポリマーを調製し、この第1のリビングポリマーを、6個の官能基を含む非重合性カップリング剤と接触させ、この部分的に反応した上記カップリング剤の存在下で、1, 3-ブタジエンを重合させ、同じ反応器内で上記第1のリビングポリマーとは異なった第2のリビングポリマー腕を調製し、極性化合物を添加し、上記カップリング剤の約2個の残りの官能基全てが最終的に完全に反応し終わるまで、その場で形成された上記第2のリビングポリマーと上記残りの官能基を反応させ、生成した非対称ラジアルブロックコポリマーを回収する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 6 腕ラジアル非対称ブロックコポリマーを製造するためのプロセスであって、(a) アニオン単官能性有機アルカリ金属開始剤を使用して、主に共役ジエンからなるモノマー及び／又は主にモノアルキル芳香族炭化水素からなるモノマーを重合させる段階と、

(b) こうして得た単一の反応性金属末端基を含む第 1 のリビングポリマーを、6 個の官能基を含む非重合性カップリング剤と接触させる段階（前記カップリング剤が前記反応性末端基と反応し、前記第 1 のポリマーの量は、前記第 1 のリビングポリマーと前記カップリング剤との間の反応が概ね完了するように実質的に前記 6 個の官能基の内の約 4 個の基に化学量論的に対応する）と、

(c) 段階 (b) で得られた部分的に反応した前記カップリング剤の存在下で、主に 1, 3-ブタジエンから成る共役ジエンをアニオン単官能性有機アルカリ金属開始剤によって、又は、別個に調製したリビングポリ（主に（モノアルケニル-芳香族））ポリマーの腕もしくはリビングポリ（主に（共役ジエン））ポリマーの腕によって開始させ、重合させることによって、同じ反応器内で前記第 1 のリビングポリマーとは異なった第 2 のリビングポリマーの腕を調製する段階と、(d) 段階 (b) の生成物中に前記カップリング剤の残りの官能基の反応性を増大させることが可能な極性化合物を添加し、前記カップリング剤の約 2 個の残りの官能基全てが最終的に完全に反応し終わるまで、その場で生成し残存している前記第 2 のリビングポリマーと前記残りの官能基とを反応させる段階と、(e) 前記非対称ラジアルブロックコポリマーを回収する段階から成る前記プロセス。

【請求項 2】 狭い分子量分布を有する前記第 1 のリビングポリマーが、実質的に純粋な 1, 3-ブタジエンホモポリマーと、実質的に純粋なイソブレンホモポリマーと、実質的に純粋なスチレンホモポリマーと、これらの組み合わせとから選択されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】 広い分子量分布を示す前記 2 番目に導入されるリビングポリマーの腕が、実質的に純粋な 1, 3-ブタジエンホモポリマーと、実質的に純粋な 1, 3-ブタジエンホモポリマーと実質的に純粋なスチレンホモポリマー又は実質的に純粋なイソブレンホモポリマーとの組み合わせとから選択されたものであって、前記ポリ（1, 3-ブタジエン）ブロックは最後に形成されなければならないものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】 $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiCl}_3$ を使用することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】 一つの反応器内において、狭い分子量分布を有し且つ 1, 3-ブタジエンの場合に高い 1, 4 重合度を示すリビングポリ（スチレン）-ポリ（ブタジエ

ン）ジブロックセグメント又はリビングポリ（スチレン）-ポリ（イソブレン）ジブロックセグメントを最初の段階で調製することと、その後で、これらの中間体ポリマーを 1, 2-ビス（トリクロロシリル）エタンの最も反応性の高い 4 つの部位と結合させることと、より広い分子量分布を示す新たなポリ（ブタジエン）セグメントをアルキルリチウム開始剤によって開始させることとによって、非対称ブロックコポリマーを調製することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】 前記段階 (d) で使用する前記極性化合物が、1, 2-ジエトキシプロパン、ジオキサン、オルトジメトキシベンゼン、ジエチレングリコールジエチルエーテルであることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】 異なる腕の組、即ち、比較的広い分子量分布 ($M_w/M_n > 1.1$) を示すブロックセグメントから成る腕からなる一の組と、比較的狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.1$) を示すブロックセグメントから成る腕からなるもう一つの組とを有することを特徴とする 6 腕ラジアル非対称コポリマー。

【請求項 8】 比較的狭い分子量分布を示す前記ジブロックセグメントが 20,000 から 250,000 の範囲内の重量平均分子量を有することを特徴とする請求項 7 に記載の 6 腕ラジアル非対称コポリマー。

【請求項 9】 接着剤組成物、シーラント組成物、もしくは塗料組成物として、又は、屋根材組成物、消音組成物及び／又は制振組成物に使用するためのビチューメンとのブレンドとしての、請求項 7 又は 8 に記載の 6 腕ラジアル非対称コポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多腕非対称 (multiarmed asymmetrical) ラジアルブロックコポリマーを製造するためのプロセスと、こうしたプロセスによって得られる多腕非対称ラジアルブロックコポリマーとに係る。

【0002】 本発明は、更に特に、官能基を有するケイ素含有カップリング剤と、アニオン重合によって共役ジエン及び／又はモノビニル芳香族モノマー（更に特にスチレン）から予め最初に調製される中間リビングポリマー腕とを使用して、6 腕非対称ラジアルブロックコポリマーを製造するためのプロセスに係る。

【0003】

【従来の技術】 多腕非対称ラジアルブロックコポリマーの製造プロセスは、主として、例えば米国特許第 4010226 号明細書と欧州特許出願第 0314256 号明細書と米国特許第 5212249 号明細書から公知である。

【0004】 米国特許第 4010226 号明細書は、共

役ジエン及び／又はモノアルケニルアレーン及び／又はモノアルケニルピリジンモノマーをモノリチウム開始剤によって反応させて平均分子量7500のモノリチウム末端ポリマーを得ポリ（アルケニル化合物）と結合させ、その結果得られた結合ポリリチオ中間体を約-75℃から+150℃の範囲内の温度で共役ジエン及び／又はモノアルケニルアレーン及び／又はアルケニルピリジンモノマーと反応させることにより、管理された構造の枝分れブロックコポリマーを調製することを開示しており、このようにして形成された各ポリマー枝は、500 10 0から1000, 000の平均分子量を有する。

【0005】この特許文献には、上記プロセスによって得られたポリマーとその水素化誘導体は、履物、接着剤、ワイヤ及びケーブル塗料、自動車部品として使用されることが示されている。

【0006】欧州特許出願第0314256明細書には、非対称ラジアルポリマーの調製のための方法が示され、この方法は、（a）単一の反応性末端基を有する第1のポリマーと上記反応性末端基と反応する複数の官能基を含むカップリング剤との間の反応が実質的に完了する 20 ように上記反応性末端基と上記カップリング剤とを接触させる段階（上記第1のポリマーの量は実質的に上記官能基の合計量の一部分に化学量論的に一致する）と、

（b）上記第1のポリマーと異なっていると同時に互いに異なっており且つ反応性末端基を有する1つ以上のポリマーを、先の各段階で得られた各々の反応生成物に、上記カップリング剤の官能基全てが最終的に完全に反応し終わるまで、引き続いて接触させる段階と、（c）得られた非対称ラジアルポリマーを回収する段階とを含む。

【0007】この方法は、重合共役ジオレフィンと、少なくとも1つのモノアルケニル芳香族炭化水素ポリマーブロックと少なくとも1つの共役ジオレフィンブロックとを含むブロックコポリマーだけを含むポリマーから選択された、4つの枝を、四塩化ケイ素によって結合するために好適に使用された。

【0008】米国特許第5, 212, 249号明細書は非対称ラジアルポリマーを調製するためのプロセスを開示し、このプロセスでは、12個までの官能部位を有する非重合性カップリング剤（ケイ素含有カップリング剤であることが好ましい）に対して別々のポリマー腕を逐次的に接触させる。上記プロセス中の最終段階における接触は、多くの場合そうであるが必ずしも常に2番目の段階ではないが、共役ジオレフィンポリマーの重合中にその共役ジオレフィンポリマー中のビニル含量を増加させるのに適した極性化合物の存在下で行われた。このプロセスによって得られたポリマーは生成した非対称ラジアルポリマーの腕の相対的分布が狭く、ポリマーの腕が意図した比率（*devised ratio*）を有する生成物の量が著しく増加することを示した。3個又は4 50

個の官能基を有する非重合性結合剤が、最も好ましかった。

【0009】使用可能な極性化合物は、エーテル、第三アミン、ピリジン、ピロリジン化合物から選択されたが、二官能性エーテルと多官能性エーテルとが好ましかった。

【0010】上記プロセスは、一般的に、上記第1のリビングポリマー腕と第2のリビングポリマー腕を各々予め最初に調製するために使用する少なくとも2つの別々の反応器の中で各々に行われる。

【0011】上記の従来技術のプロセスでは、指定の最終用途のために要求されるような広範囲の分子量分布を有する（表Iに定義されている通りの「Q」が1. 2より大きい）腕を1つ以上含むようにあつた非対称ブロックコポリマーを製造することは不可能であると理解されたい。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、比較的狭い分子量分布を有する（ $M_w/M_n < 1.1$ ）一つのタイプの腕と、広い分子量分布を有する（（表Iで定義された通りの） $Q > 1.2$ ）、即ち、表IにQで示されているようにかなり広範囲の分子量を有するもう一つのタイプの腕との組み合わせを含む、ラジアル非対称ブロックコポリマーの製造のためのプロセスが求められている。

【0013】従って、本発明の目的は、上記ラジアル非対称ブロックコポリマーの製造のための経済的に魅力的あるプロセスを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、研究と 30 実験の結果として、目的のプロセスが発見された。

【0015】従って、本発明は、多腕非対称ラジアルブロックコポリマーの製造のためのプロセスに係り、このプロセスは、（a）アニオン単官能性有機アルカリ金属開始剤を使用して、主に共役ジエンからなるモノマー、及び／又は、主にモノアルケニル芳香族炭化水素からなるモノマーを重合させる段階と、（b）こうして得た第1のリビングポリマー（単一の反応性金属末端基を含む）を、6個の官能基を含む非重合性カップリング剤と接触させる段階（このカップリング剤が上記反応性末端基と反応し、上記第1のリビングポリマーの量は、上記第1のリビングポリマーと上記カップリング剤との間の反応が概ね完了するように実質的に上記6個の官能基の内の約4個の基に化学量論的に対応する）と、（c）段階（b）で得られた部分的に反応した上記カップリング剤の存在下で、主に1, 3-ブタジエンから成る共役ジエンを、アニオン単官能性有機アルカリ金属開始剤によって、又は、別個に調製したリビングポリ（モノアルケニル-芳香族）ポリマー腕もしくはリビングポリ（共役ジエン）ポリマー腕によって開始させ、重合させること 40 によって、同じ反応器内で上記第1のリビングポリマー

とは異なった第2のポリマー腕を調製する段階と、

(d) 段階 (b) の生成物中において上記カップリング剤の残りの官能基の反応性を増大させることが可能な極性化合物を添加し、上記カップリング剤の約2個の残りの官能基が最終的に完全に反応し終わるまで、その場で生成し残存している第2のリビングポリマーと、上記残りの官能基とを反応させる段階と、(e) 上記非対称ラジアルブロックコポリマーを回収する段階とを含む。

【0016】

【発明の実施の形態】 6個の官能基を含む非重合性カップリング剤のうち最初に反応する4個の官能基の反応性は、このカップリング剤の最後の残りの2個の官能基の反応性よりも著しく高いということを理解されたい。

【0017】 上記第1のリビングポリマーと上記第2のリビングポリマーとが、主にポリ(共役ジエン)からなるブロック、及び/又は、主にポリ(共役ジエン)からなるブロックセグメントと主にポリ(モノビニル芳香族炭化水素)からなるブロックセグメントとから成るジブロックから構成されることが好ましく、第2のポリマーブロックはかなり広い範囲の分子量を有する。

【0018】 術語「主に」は、当該ブロックが、多量の1つのモノマーに少量(20重量%以下)の他のモノマーが混合されていてもよいことを意味し、例えば、当該ブロックが、少量のスチレンもしくは α -メチルスチレン等と混合した多量のブタジエンもしくはイソプレン、又は、少量の1, 3-ブタジエンもしくはイソプレンもしくはこれらの混合物と混合した多量のスチレンによって構成されていることを意味する。こうしたモノマー混合物は、テーパー状ブロックコポリマーのセグメント又は実質的にランダムなコポリマーのセグメントを形成していてもよく、これらのセグメントは両方とも、多腕非対称ラジアルブロックコポリマー全体に腕として包含されていてもよい。狭い分子量分布を有する最初に導入されるリビングポリマーの腕は、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、もしくは、これらの混合物から選択されるモノマーから調製することが可能であり、及び/又は、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -第三ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、もしくは、これらの混合物から調製することが可能である。

【0019】 広い分子量分布を有する2番目に導入するリビングポリマー腕は、必要に応じて、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -第三ブチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、もしくは、これらの混合物から選択するモノマーの小さなブロック又は、枝分れ共役ジエン(例えばイソプレン)のブロックを先に形成されてもよい、最後に重合させるモノマーとして、少なくとも主に1, 3-ブタ

ジエンから調製することが可能である。

【0020】 上記最初に導入するリビングポリマーの腕を、実質的に純粋な1, 3-ブタジエンホモポリマーと、実質的に純粋なイソプレンホモポリマーと、実質的に純粋なスチレンホモポリマーと、これらの組み合わせとから選択することが、より好ましい。

【0021】 広い分子量分布を有する上記2番目に導入するリビングポリマーの腕を、実質的に純粋な1, 3-ブタジエンホモポリマーと、実質的に純粋な1, 3-ブタジエンホモポリマーと実質的に純粋なスチレンホモポリマー又は実質的に純粋なイソプレンホモポリマーとの組み合わせとから選択することがより好ましく、このリビングポリマーの腕では、このリビングポリマー腕の大部分に相当するポリ(1, 3-ブタジエン)ブロックは、最後に形成されなければならない。

【0022】 本発明の多腕ラジアル非対称ブロックコポリマーが、実質的に純粋なポリ(1, 3-ブタジエン)のブロック、又は、実質的に純粋なポリ(イソプレン)のブロック、又は、実質的に純粋なポリ(スチレン)と実質的に純粋なポリ(1, 3-ブタジエン)もしくは実質的に純粋なポリ(イソプレン)とのジブロックから成る第1の腕の組と、実質的に純粋な1, 3-ブタジエンホモポリマー、又は、最初に調製された実質的に純粋なポリ(スチレン)と引き続いて形成された実質的に純粋なポリ(ブタジエン)とのジブロックから成る第2の腕の組とを有することが、最も好ましい。

【0023】 ポリ(ブタジエン)ポリマーの場合には上記リビングポリマーにおいて高い1, 4重合度(90%かそれ以上)が生じることが好ましいということを理解されたい。

【0024】 本発明の上記プロセスの段階(a)と段階(c)で使用するための好ましい有機アルカリ金属開始剤は、1個から20個の炭素原子、好ましくは2個から8個の炭素原子を有する、リチウムアルキル化合物、リチウムアルコキシ化合物、リチウムシクロアルキル、リチウムアルキル置換シクロアルキル、リチウムフェニル又はリチウムアルキル置換フェニルである。第三ブチルリチウム又は第二ブチルリチウムを使用することがより好ましい。

【0025】 原則として上記段階(b)で使用可能な非重合性カップリング剤は、式「 $X_3-Si-SiX_3$ 」、式「 $X_3Si-O-SiX_3$ 」、式「 $X_3Si-(CH_2)_n-SiX_3$ 」等の化合物から選択されるケイ素含有化合物であり、上記式中のXがハロゲン、ヒドリド、カルボキシル、又はアルコキシラジカルであって、1個から4個の炭素原子を有するものである。 $Cl_3Si-CH_2-CH_2-SiCl_3$ (BTCSE) 又は $(MeO)_3Si-CH_2-CH_2-Si(OMe)_3$ (BTMSE) を使用することが好ましい。 $Cl_3Si-CH_2-CH_2-SiCl_3$ (BTCSE) が最も

好ましい。

【0026】本発明のプロセスの好ましい実施態様によれば、カップリング剤として1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン(BTCSE)又は1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン(BTMSE)を使用し、上記カップリング剤を、4つの最初に調製したリビングポリ(ブタジエン)ブロック又はリビングポリ(イソブレン)ブロック、又は、ポリ(スチレン)ブロックとポリ(ブタジエン)もしくはポリ(イソブレン)ブロックとを含むジブロックと接触させ、利用可能な2つの反応性部位を残し、これらの反応性部位を、極性化合物によって再活性化した後に、上記で特定した通りのその場で調製した別のタイプのリビングブロックコポリマーセグメントと最後に反応させ、最終的に6腕非対称ラジアルコポリマーを生じさせることによって、多腕非対称ラジアルブロックコポリマー $[AC]_4 X [B]_2$ を製造する。

【0027】本発明の最も好ましい実施態様の1つでは、狭い分子量分布を有するリビングポリ(スチレン)-ポリ(ブタジエン)ジブロックセグメント又はリビングポリ(スチレン)-ポリ(イソブレン)ジブロックセグメントを最初に調製し、その後で、これらの中間体ポリマーを、1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン(BTCSE)の最も反応性が高い4つのカップリング部位とカップリングさせ、ブチルリチウムのようなアルキルリチウム開始剤を使用して新たなポリ(ブタジエン)セグメントの重合を開始させ、その後で、部分的にカップリングした上記ポリマーの残りの官能性部位を極性化合物によって活性化させ、これらの官能性部位を反応させることによって、一つの反応器で多腕非対称ブロックコポリマーを調製する。

【0028】ポリ(ブタジエン)鎖セグメントの成長反応又はBTCSEの残りのカップリング部位上へのカップリングのどちらかが生じることが可能なので、このプロセスにより、ポリ(ブタジエン)の幹ではない(non load bearing)鎖が広い分子量分布を有するようになる。

【0029】本発明の別の最も好ましい実施態様では、最初にポリ(ブタジエン)リビング鎖又はポリ(イソブレン)リビング鎖を調製し、これらをBTCSEの4つの部位とカップリングさせ、その後で、このカップリングによって得られた中間体を、第2の反応器内で調製したリビングポリ(スチレン)鎖、及び1, 3-ブタジエンモノマーとに接触させて、そのポリ(ブタジエン)セグメントが広い分子量分布を有するリビングポリ(スチレン)-ポリ(ブタジエン)の腕を調製し、更にその後で、極性化合物によって部分カップリングしたポリマーの残りの部位を活性化した後に、これらの部位と上記腕を反応させることによって、2つの反応器で式「 $[C]_4 X [AB]_2$ 」の多腕非対称ラジアルブロックコポリ

マーを調製する。

【0030】一般的に、本発明のプロセスにおいて腕として使用可能なリビングポリマーセグメントは、 -50°C から $+150^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で、好ましくは 0°C から 100°C の範囲内の温度で、適切な溶媒中で有機アルカリ金属化合物と上記モノマーを接触させることによって調製可能である。

【0031】本発明のプロセスにおいて腕として導入可能なリビングポリマーは、一般的に、 0°C から 100°C の範囲内の温度で、1バールから8バールの範囲内の圧力で、上記段階(b)において上記カップリング剤と接触させる。

【0032】上記段階(c)では、最終的多腕ラジアル非対称ブロックコポリマーの内の第2の組の腕として使用されるものであって且つかなり広範囲の分子量(比較的に広い分子量分布)を示す第2のポリマーセグメントを、比較的に狭い分子量分布を有する第1の組の腕と既に反応し終わったカップリング剤の未結合のまま残っている官能性部位の存在下で調製する。

【0033】上記第2のポリマーセグメントを、アルキルリチウム開始剤、好ましくはブチルリチウム開始剤を加えることによって、又は、少なくとも主にポリ(モノビニル芳香族)のセグメント、特にポリ(スチレン)セグメントによって構成された別個に調製されたりリビング成長鎖を加えることによって、ブタジエンから調製することも可能である。

【0034】上記段階(d)では、最初に反応したカップリング剤、即ち、段階(b)の生成物の残りの官能基の反応性を増大させるために、1つ以上の極性化合物を加える。

【0035】上記カップリング剤の残りの反応部位の反応性を増大させるために、本発明のプロセスの段階

(d)で使用する極性化合物は、ルイス塩基を含み、更に特に、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジオキサン、ジエトキシプロパン、トリエチレングリコールジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシベンゼン、1, 2, 3-トリメトキシベンゼン、1, 2, 4-トリメトキシベンゼン、1, 2, 3-トリエトキシベンゼン、1, 2, 3-トリブトキシベンゼン、1, 2, 4-トリエトキシベンゼンのようなエーテルを含む。

【0036】好ましい極性化合物は、1, 2-ジエトキシプロパン、ジオキサン、オルトジメトキシベンゼン、ジエチレングリコールジエチルエーテルであることが見出された。

【0037】一般に、適当な極性化合物は、反応混合物

10

20

30

40

50

の重量に基づいて 0.001 重量% から 20 重量% の範囲内の濃度で、好ましくは 10 ppm から 1000 ppm の範囲内の濃度で使用される。

【0038】本発明の別の側面が、上記のプロセスによって得ることが可能な新規な種類の多腕ラジアル非対称コポリマーによって形成され、この多腕ラジアル非対称コポリマーは、互いに異なった腕の組によって特徴付けられ、即ち、部分的に反応したカップリング剤の自由な活性部位の存在下でリビング腕をその場で調製することによって得られる、比較的広い分子量分布 ($Q > 1.2$) を示すブロックセグメントから成る一方の組の腕と、最初に行われる別個の反応段階から生じる比較的狭い分子量分布 ($M_w/M_n < 1.1$) を示すブロックセグメントから成るもう一方の組の腕とによって特徴付けられるということを理解されたい。こうした両方のブロックセグメントは、ポリ(ブタジエン)である場合に、比較的の高い 1,4 重合度 ($\geq 90\%$) を有することが好ましい。

【0039】一般的に、比較的狭い分子量分布を示し且つ上記ラジアル非対称ブロックコポリマーの一方の組の腕を構成するモノブロックポリマーセグメントは、通常は、5000 から 150,000 の範囲内の、好ましくは 10,000 から 70,000 の範囲内の重量平均分子量を有する。ジブロックセグメント又は多ブロックセグメントが腕として使用される場合には、重量平均分子量は、20,000 から 250,000 の範囲内であり、好ましくは 20,000 から 100,000 の範囲内である。

【0040】式「 $[AC]_4 X [B]_2$ 」(前式中の A がその多腕ラジアル非対称ブロックコポリマー全体における幹 (load bearing) である主にモノビニル-芳香族モノマーからなるブロックを表し、C が主に共役ジエンのブロックを表し、X が、6 価のカップリング剤であり、B が、広い分子量分布を有する、主に 1,3-ブタジエンからなるブロックを表す) の本発明による多腕ラジアル非対称ブロックコポリマーが、構造的に類縁のラジアル対称ブロックコポリマーの熔融粘度に比べて著しく低い熔融粘度と、高い軟化点を示し、許容可能な他の機械的特性を示すことが発見されている。こうした諸特性の組み合わせは、上記ポリマーを、接着剤、シーラント組成物、塗料組成物、道路舗装用及び/又は屋根材用ビチューメン組成物の形の応用に適するものにし、これに加えて、所望により、比較的少量の充填剤を上記ポリマーに配合することが可能である。

【0041】2つの幹腕 (load bearing arm) だけしか持たない、式「 $[C]_4 X [BA]_2$ 」(A、B、X、C は上記定義の通りである) の本発明による多腕ラジアル非対称ブロックコポリマーが、通常のポリ(モノビニル芳香族)含量においては、高い軟化点 (即ち、100℃以上) と、高温度における

低い熔融粘度と、広範囲の温度振動数範囲損失に互って増大した機械的損失 ($\tan \delta$) と共に、魅力的な低い硬さを示すことを発見した (図を参照されたい)。図中の動的機械的分析は以下の条件で行った。

【0042】- Rheometrics RDS2 で測定した温度に応じた $\tan \delta$ 、

- -100℃ から +150℃ の温度範囲、
- 2℃/分で昇温、
- 振動数 10 ラジアン/秒、ひずみ 0.1%、
- 形状: プレート/プレート、直径 7.9 mm、
- 雰囲気: N_2 。

【0043】こうした諸特性の組み合わせが、上記ポリマーを、消音組成物及び/又は振制振組成物へのビチューメン組成物への応用に適したものにする。

【0044】更に上記ポリマーが示す弾性回復性の低さが、3次元消音シートの真空成形を容易にする。

【0045】特に、ポリ(ブタジエン)セグメントがかなり広い分子量分布を有する 2つのポリ(スチレン)-ポリ(ブタジエン)の腕と、比較的狭い分子量分布を有する 4つのポリ(ブタジエン)腕又はポリ(イソブレン)腕とを含む、上記式「 $[C]_4 X [BA]_2$ 」の多腕ラジアル非対称ブロックコポリマーが、消音用途に使用可能である。

【0046】本発明を、以下の実施例によって更に詳細に説明するが、これらの実施例によって本発明の範囲が限定されることはない。

【0047】

【実施例】

実施例 1

スチレン 175 g を 50℃ のシクロヘキサン 6 l に加え、その後で第二ブチルリチウム 8.75 mol を加えた。40 分後に反応が完了した。その後で、ブタジエン 272 g を同じ反応器に加えた。70℃ で 60 分間に互って重合を継続させた。その後でカップリング剤 BTCSE を 2.19 mmol 加え、10 分間に互って反応させた。

【0048】反応器から試料を採取した後に、溶媒を蒸発させることによって中間体生成物 (INT1) を単離し、ASTM D 3314 によって分析し、ASTM D 3536 によって GPC 分析した (表 I 参照)。反応物を 60℃ に冷却した後に、上記反応手順に続けてブタジエン 50 g と第二ブチルリチウムの第 2 の部分 3.75 mmol とを反応混合物中に加えた。60℃ で 5 分経過した後に、残りのブタジエン 86 g を反応器に加えた。その後で、重合を 60℃ で 80 分間に互って進行させた。形成された遊離ポリブタジエン腕を、ジエトキシプロパン 1.4 ml を加えることによって、残りのカップリング部位に結合させた。このカップリング反応を 60℃ で更に 30 分間に互って進行させた。

【0049】得られたポリマー P1 を 0.6% Iono

1で安定化させ、スチームストリッピングで単離し、白色のクラムを得た。

【0050】このポリマーP1をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した(表I参照)。

【0051】実施例2

スチレン94gを50℃のシクロヘキサン6lに加えた後に第二ブチルリチウム9.43molを加えたことを除いて、実施例1の場合と同様に、6腕非対称スチレン-ブタジエンブロックコポリマーP2を調製した。重合が完了した後に、ブタジエン170gを同じ反応器に加えた。重合を完了するまで継続させた。その後でカップリング剤BTCSEを2.37mmol加えた。この段階でINT2試料を採取した。この反応手順の後に、ブタジエン50gと第二ブチルリチウム4.72mmolを反応物に加えた。この後で、ブタジエン186gを反応器に加えた。

【0052】重合が完了した後に、ジエトキシプロパン1.1mlを加えた。

【0053】ポリマーP1と同様に、このポリマーを安定化させ単離した。

【0054】このポリマーP2をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した(表I参照)。

【0055】実施例3

スチレン72gを50℃のシクロヘキサン6lに加えた後に第二ブチルリチウム7.25molを加えたことを除いて、実施例1の場合と同様に、6腕非対称スチレン-ブタジエンブロックコポリマーP3を調製した。重合が完了した後に、ブタジエン362gを同じ反応器に加えた。重合を完了するまで継続させた。その後でカップリング剤BTCSEを1.81mmol加えた。この段階でINT3試料を採取した。この反応手順の後に、ブタジエン65gと第二ブチルリチウム3.62molを反応物に加えた。

【0056】重合が完了した後に、ジエトキシプロパン1.1mlを加えた。

【0057】ポリマーP1と同様に、このポリマーを安定化させ単離した。

【0058】このポリマーP3をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した(表I参照)。

【0059】実施例4

スチレン263gを50℃のシクロヘキサン6lに加えた後に第二ブチルリチウム8.77mmolを加えたことを除いて、実施例1の場合と同様に、6腕非対称スチレン-ブタジエンブロックコポリマーP4を調製した。重合が完了した後に、その後で、ブタジエン158gを同じ反応器に加えた。重合を完了するまで継続させた。その後でカップリング剤BTCSEを2.19mmol

加えた。この段階でINT4試料を採取した。この反応手順の後に、ブタジエン79gと第二ブチルリチウム4.39mmolを反応物に加えた。

【0060】重合が完了した後に、ジオキサン1.3mlを加えた。

【0061】ポリマーP1と同様に、このポリマーを安定化させ単離した。

【0062】このポリマーP4をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した。

【0063】実施例5

スチレン143gを50℃のシクロヘキサン6lに加えた後に第二ブチルリチウム4.76mmolを加えたことを除いて、実施例1の場合と同様に、6腕非対称スチレン-ブタジエンブロックコポリマーP5を調製した。重合が完了した後に、ブタジエン238gを同じ反応器に加えた。重合を完了するまで継続させた。その後でカップリング剤BTCSEを1.19mmol加えた。この段階でINT5試料を採取した。この反応手順の後に、ブタジエン50gと第二ブチルリチウム2.38mmolを反応物に加えた。この後で、ブタジエン69gを反応器に加えた。

【0064】重合が完了した後に、ジエトキシプロパン1.1mlを加えた。

【0065】ポリマーP1と同様に、このポリマーを安定化させ単離した。

【0066】このポリマーP5をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した。

【0067】実施例6

第1の反応器中にスチレン150gを50℃のシクロヘキサン3lに加え、その後で第二ブチルリチウム7.50mmolを加えた。この反応を40分後に完了させた。第2の反応器中に、ブタジエン233gを70℃のシクロヘキサン3lに加え、その後で第二ブチルリチウム15mmolを加えた。重合を70℃で60分間に亘って進行させた。その後で、カップリング剤BTCSEを3.75mmol加え、10分間に亘って反応させた。

【0068】第2の反応器からの試料採取の後で、溶媒を蒸発させることによって中間体生成物(INT6)を単離し、ASTM D 3537により分析した(表I参照)。

【0069】上記反応手順の後に、引き続いてブタジエン117gを加え、第1の反応器の内容物を第2の反応器に圧送した。70℃で40分を経過した後に、重合が完了し、その後で、カップリング反応を生じさせるためにジエトキシプロパン1.4mlを加えた。カップリング反応を70℃で更に20分間に亘って進行させた。

【0070】こうして得たポリマーP6を0.6% I o n o lで安定化させ、スチームストリッピングで単離し、白色のクラムを得た。

【0071】このポリマーP6をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した(表I参照)。

【0072】実施例7

第1の反応器中に、スチレン129gを50℃のシクロヘキサン3lに加え、その後で第二ブチルリチウム4.31mmolを加えた。この反応を40分後に完了させた。第2の反応器中に、ブタジエン155gを70℃のシクロヘキサン3lに加え、その後で第二ブチルリチウム8.62mmolを加えた。重合を70℃で60分間に亘って進行させた。その後で、カップリング剤BTCSEを2.16mmol加え、10分間に亘って反応させた。

【0073】第2の反応器からの試料採取の後で、溶媒を蒸発させることによって中間体生成物(INT7)を単離し、ASTM D 3537によって分析した(表I参照)。

【0074】上記反応手順の後に、引き続いてブタジエン216gを加え、第1の反応器の内容物を第2の反応器に圧送した。70℃で45分を経過した後に、重合が完了し、その後で、カップリング反応を生じさせるためにジエトキシプロパン1.4mlを加えた。カップリング反応を70℃で更に20分間に亘って進行させた。

【0075】こうして得たポリマーP7を0.6%IRGANOX 1010で安定化させ、スチームストリッピングで単離し、白色のクラムを得た。

【0076】このポリマーP7をASTM D 3314とASTM D 3536により分析した(表I参照)。

【0077】比較例A

スチレン263gを50℃のシクロヘキサン6lに加えた後に第二ブチルリチウム8.77molを加えたことを除いて、実施例1の場合と同様に、6腕非対称スチレン-ブタジエンブロックコポリマーCPAを調製した。重合が完了した後に、ブタジエン158gを同じ反応器に加えた。重合を完了するまで継続させた。その後でカップリング剤BTCSEを2.19mmol加えた。こ*

*の段階で中間体生成物INTA試料を採取した。この反応手順の後に、イソプレン100gと第二ブチルリチウム4.39mmolを反応物に加えた。

【0078】重合が完了した後に、ジオキサン1.3mlを加えた。

【0079】ポリマーP1と同様に、このポリマーを安定化させ単離した。

【0080】このポリマーCPAをASTM D 3314とASTM D 3536により分析した。

【0081】比較例B

第1の反応器中に、スチレン150gを50℃のシクロヘキサン3lに加え、その後で第二ブチルリチウム7.50mmolを加えた。この反応を40分後に完了させた。第2の反応器中に、ブタジエン233gを70℃のシクロヘキサン3lに加え、その後で第二ブチルリチウム15mmolを加えた。重合を70℃で60分間に亘って進行させた。その後で、カップリング剤BTCSEを3.75mmol加え、10分間に亘って反応させた。

【0082】第2の反応器からの試料採取の後で、溶媒を蒸発させることによって中間体生成物(INTB)を単離し、ASTM D 3537で分析した(表I参照)。

【0083】上記反応手順の後に、引き続いて160gを加え、第1の反応器の内容物を第2の反応器に圧送した。70℃で40分を経過した後に、重合が完了し、その後で、カップリング反応を生じさせるためにジエトキシプロパン1.4mlを加えた。このカップリング反応を70℃で更に20分間に亘って進行させた。

【0084】こうして得た最終ポリマーCPBを0.6%Ionolで安定化させ、スチームストリッピングで単離し、白色のクラムを得た。

【0085】このポリマーCPBをASTM D 3314とASTM D 3536により分析した(表I参照)。

【0086】

【表1】

表 I. 構造パラメーター

ポリマー	結合スチレン (%) (1)	MW (2) (kg/mol)	MWD Mw/Mn	CE (%) (3)	Q (7)	$X_2 / (X_3 + X_4)^4$ (8)
INT1	40	296	1.03	92		5.3
P1	32	571-296 (5)		98	2.6	
INT2	36	156	1.06	87		4.1
P2	20	444-156 (5)		98	2.7	
INT3	17	345	1.01	92		1.4
P3	15	398-365 (5)		95	2.9	
INT4	63	229	1.05	93		3.0
P4	54	430-236 (5)		97	2.5	
INT5	39	459	1.06	92		3.8
P5	30	933-475 (5)		93	2.4	
INT6	0	107 (6)	1.04	92 (6)		1.4
P6	30.3	174-106 (5)		90	1.5	
INT7	0	95.6 (6)	1.04	92 (6)		2.5
P7	26	500-133 (5)		96	1.8	
INTA	63			91		
CPA	54	340	1.05	95	1.02	2.1
INTB	0			91		
CPB	30	165	1.04	97	1.05	1.4

【0087】 (1) ASTM D 3536

(2) 254 nmにおけるUV吸収によって検出したASTM 3536による見掛け分子量

(3) CE: カップリング効率は、254 nmにおけるUV吸収によって検出したカップリング前のブロックコポリマー (又はホモポリマー) の重量に対するカップリング後のブロックコポリマー (又はホモポリマー) の重量の比率である。

【0088】 (4) 3腕及び4腕 ($X_3 + X_4$) ブロックコポリマー (又はホモポリマー) の合計に対する2腕 ($=X_2$) ブロックコポリマー (又はホモポリマー) の重量比である。

【0089】 (5) 中間体生成物 (INT) のGPC図と比較した場合に、ブタジエン重合中におけるカップリ*

*ング部位上への成長ブタジエン腕の結合によって高分子量の尾が形成されている。両方の分子量極限值、即ち、最大分子量のブタジエン腕が結合した上記生成物の分子量と、最小分子量のブタジエン腕が結合した上記生成物の分子量との両方が、表 I に含まれる。

【0090】 (6) 屈折率により検出

(7) Qは、カップリングしていない2番目に導入される腕の計算分子量で、カップリングしていない2番目に導入される枝のピーク分子量を割算した値と定義される。上記極性化合物の添加前に自発的なカップリングが生じない場合には、 $Q=1$ である (比較例A、Bを参照されたい)。

【0091】

【表2】

表 II. ポリマー特性

ポリマー特性	D1186 ¹	P1	P6
メルトインデックス [g/10分] ²	0	0	5.0
引張強さ [MPa]	18.5	10.5	2.0
引張応力 300% [MPa]	3.0	3.1	1.5
伸び [%]	650	600	330
硬さ [ShA]	80	79	40
圧縮永久ひずみ [%]	48	57	25

【0092】 1 商標名「KRATON D 118

6」の市販製品。比較のために使用。

ルトインデックスを測定した。

【0094】 実施例 8

【0093】 2 5 kgの荷重を使用して200℃でメ

PX-200及びPX-180の2つのビチューメンの

各々に、実施例 1 及び 6 に従って調製した多腕ラジアル非対称ブロックコポリマーを 12 重量%含む組成物と、これらのビチューメンに KRATON D-1186 として知られる市販品として入手可能な分枝構造 X (S B)₄ を有する多腕ラジアルブロックコポリマーを 12*

* 重量%含む組成物とを調製し、試験した。(KRATON N は商標である。) 試験結果を下記の表 III と表 IV とに示す。
【0095】
【表 3】

表 III. ポリマー 特性

PX-200 ビチューメン中に 12 重量%のポリマーを含むブレンドの特性

ポリマー ポリマー構造	D-1186 (SB) ₄	P1 (SB) ₄ X B ₂	P6 (SB) ₄ X B ₂
特 性 :			
軟化点 (°C)	121.5	120	100.5
針入度 (25°C) (dmm)	70	73	121
180°Cにおける粘度			
剪断速度 20 s ⁻¹ (Pa.s)	4.13	3.34	0.35
剪断速度 100 s ⁻¹ (Pa.s)	3.74	2.95	0.35
低温曲げ (合格) (°C)	-25	-30	-25
フロー (合格) (°C)	90	90	75
応力/ひずみ特性			
降伏応力 (10 ⁵ . Pa)	0.61	0.62	0.24
引張応力 500% (10 ⁵ . Pa)	0.90	0.97	0.55
最大応力 (10 ⁵ . Pa)	15.6	10.1	0.98
最大応力時の伸び (%)	2302	1537	730
破壊時の応力 (10 ⁵ . Pa)	13.5	7.4	0.87
破壊時の伸び (%)	2466	1815	857
永久ひずみ (%)	2.2	2.7	16-83*

*破壊した試料

【0096】

【表 4】

表 IV

PX-180 ビチューメン中に 12 重量%のポリマーを含むブレンドの特性

ポリマー ポリマー構造	D-1186 (SB) ₄	P1 (SB) ₄ X (B) ₂	P6 (SB) ₂ X (B) ₄
特 性 :			
軟化点 (°C)	125.0	121.5	100.5
針入度 (25°C) (dmm)	50	54	95
180°Cにおける粘度			
剪断速度 20 s ⁻¹ (Pa.s)	2.77	1.87	0.62
剪断速度 100 s ⁻¹ (Pa.s)	2.39	1.61	0.62
低温曲げ (合格) (°C)	-20	-15	-5
フロー (合格) (°C)	90	90	60
応力/ひずみ特性			
降伏応力 (10 ⁵ . Pa)	1.10	0.93	1.03
引張応力 500% (10 ⁵ . Pa)	1.12	1.13	0.99
最大応力 (10 ⁵ . Pa)	13.1	8.9	1.1
最大応力時の伸び (%)	1949	1489	582
破壊時の応力 (10 ⁵ . Pa)	11.8	7.1	0.9
破壊時の伸び (%)	2100	1642	768
永久ひずみ (%)	0.7	11.7	15-31*

*破壊した試料

【図面の簡単な説明】

【図 1】 動的機械的分析の結果を示すグラフである。

【図 1】

